

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月22日  
Date of Application:

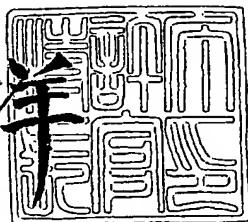
出願番号 特願2003-424653  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-424653]

出願人 東洋紡績株式会社  
Applicant(s):

2005年 2月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3012070

【書類名】 特許願  
【整理番号】 CN03-0936  
【提出日】 平成15年12月22日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B29B 11/16  
【発明者】  
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内  
【氏名】 霧山 晃平  
【発明者】  
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内  
【氏名】 村瀬 浩貴  
【発明者】  
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内  
【氏名】 阿部 幸浩  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003160  
【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社  
【代表者】 津村 準二  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 000619  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

(a/b) × 100 で定義される強度保持率 (%) の値が 80 % 以上であることを特徴とするポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする複合材料。

但し、a：ポリベンザゾール繊維フィラメントを、撚り係数 30 になるように S 撥りで撚りかけを行った後 30 秒放置し、その後 S 撥りで撚り係数 6 になる撚り数まで解撚し、その後 80 °C 相対湿度 80 % の環境下で 240 時間処理した後に室温下に取り出して測定したポリベンザゾール繊維フィラメントの強度をいう [c N/dtex]

b：ポリベンザゾール繊維フィラメントを、撚り係数 30 になるように S 撥りで撚りかけを行った後 30 秒放置し、その後 S 撥りで撚り係数 6 になる撚り数まで解撚した後測定したポリベンザゾール繊維フィラメントの強度をいう [c N/dtex]

**【請求項 2】**

ポリベンザゾール繊維の単糸の平均直径 D が 5 ~ 22 μm, 糸長 100 mm の測定での平均強度が 4.5 GPa 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の複合材料。

**【請求項 3】**

ポリベンザゾール繊維の、繊維長 500 mm にわたって 10 mm 間隔で単糸の直径を測定した際の変動係数 CV (標準偏差 / 平均値) が 0.08 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の複合材料。

**【請求項 4】**

ポリベンザゾール繊維中に残留する無機塩基と鉱酸の化学量論比が 0.8 ~ 1.4 : 1 であることを特徴とする請求項 1 記載の複合材料。

**【請求項 5】**

熱分解温度が 200 °C 以上である鉱酸に溶解する有機顔料をポリベンザゾール繊維中に含有してなることを特徴とする請求項 1 記載の複合材料。

**【請求項 6】**

ポリベンザゾール繊維中の有機顔料の含有率が 2 ~ 8 質量 % であることを特徴とする請求項 5 記載の複合材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】複合材料

【技術分野】

【0001】

本発明は複合材料に関するもので、更に詳しくは、高温かつ高湿度下に暴露されたとき優れた耐久性を有するポリベンザゾール繊維からなる複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られている。従来、繊維強化複合材料としては、ガラス繊維が使用されてきたが、高強度化、軽量化を目的に最近では炭素繊維あるいはアラミド繊維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、炭素繊維は力学性能的には非常に優れるものの、衝撃性が悪く、脆いという問題点があった。一方アラミド繊維は、耐衝撃性は比較的良好な性能を示すが、その弾性率が炭素繊維よりも低いために補強効果が小さい。ポリベンザゾール繊維からなる繊維強化複合材料は、耐衝撃性、弾性率共にすぐれ、炭素繊維を凌ぐ補強効果を示し、次世代の繊維強化複合材料として期待されている。

【0003】

通常、ポリベンザゾール繊維は、上記ポリマーやコポリマーと酸溶媒を含むドープを紡糸口金より押し出した後、凝固性流体（水、または水と無機酸の混合液）中に浸漬して凝固させ、さらに水洗浴中で徹底的に洗浄し大部分の溶媒を除去した後、無機塩基の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに残っている酸を中和した後、乾燥することによって得られる。

【0004】

この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、繊維強化複合材料としても使用されていることは前述した通りであるが、さらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を充分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる繊維強化複合材料が強く望まれていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下が小さい繊維強化複合材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明は、以下の構成を採用するものである。

1.  $(a/b) \times 100$  で定義される強度保持率 (%) の値が 80 % 以上であることを特徴とするポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする複合材料。

但し、a : ポリベンザゾール繊維フィラメントを、撚り係数 30 になるように S 撥りで撚りかけを行った後 30 秒放置し、その後 S 撥りで撚り係数 6 になる撚り数まで解撚し、その後 80 °C 相対湿度 80 % の環境下で 240 時間処理した後に室温下に取り出して測定したポリベンザゾール繊維フィラメントの強度をいう [c N/dtex]

b : ポリベンザゾール繊維フィラメントを、撚り係数 30 になるように S 撥りで撚りかけを行った後 30 秒放置し、その後 S 撥りで撚り係数 6 になる撚り数まで解撚した後測定したポリベンザゾール繊維フィラメントの強度をいう [c N/dtex]

2. ポリベンザゾール繊維の単糸の平均直径 D が 5 ~ 22 μm, 糸長 100 mm の測定での平均強度が 4.5 GPa 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の複合材料。

3. ポリベンザゾール繊維の、繊維長 500 mm にわたって 10 mm 間隔で単糸の直径を

測定した際の変動係数 C V (標準偏差／平均値) が 0. 08 以下であることを特徴とする  
請求項 1 記載の複合材料。

- 請求項1記載の複合材料。  
4. ポリベンザゾール繊維中に残留する無機塩基と鉛酸の化学量論比が0.8~1.4:  
1であることを特徴とする請求項1記載の複合材料。  
5. 熱分解温度が200℃以上である鉛酸に溶解する有機顔料をポリベンザゾール繊維中  
に含有してなることを特徴とする請求項1記載の複合材料。  
6. ポリベンザゾール繊維中の有機顔料の含有率が2~8質量%であることを特徴とする  
請求項5記載の複合材料。

### 【発明の効果】

[0007]

【0007】 本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるポリベンザゾール纖維からなる纖維強化複合材料を提供することを可能とした。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

〔0008〕

以下、本発明を詳細に説明する。

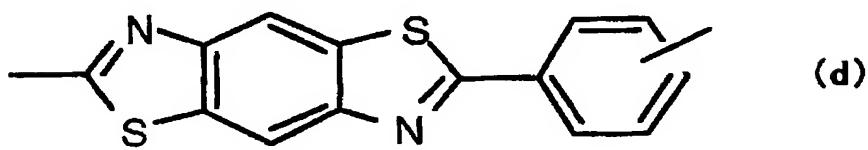
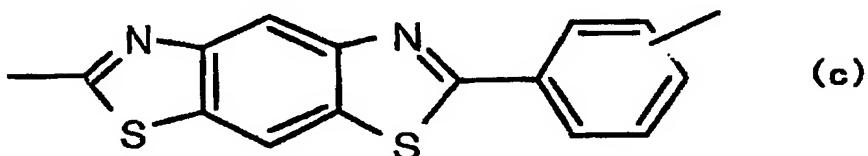
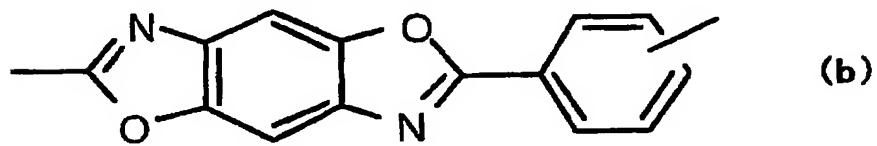
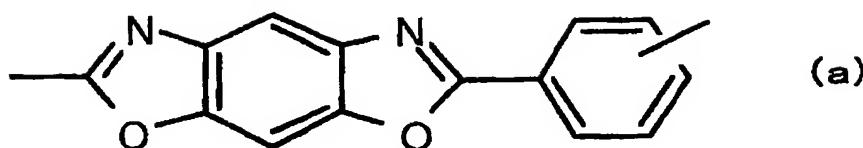
本発明に係るポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーよりなる繊維をいい、ポリベンザゾール（以下、P B Zともいう）とは、ポリベンゾオキサゾール（以下、P B Oともいう）、ポリベンゾチアゾール（以下、P B Tともいう）、またはポリベンズイミダゾール（以下、P B Iともいう）から選ばれる1種以上のポリマーをいう。本発明においてP B Oは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要は無い。さらにP B Oは、ポリ（p-フェニレンベンゾビスオキサゾール）や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、P B TやP B Iにも適用される。また、P B O、P B T及び、またはP B Iの混合物、P B O、P B T及びP B Iのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンザゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。

[0009]

PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくは鉱酸中、特定濃度で液晶を形成するライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式(a)～(f)に記載されているモノマー単位から成る。

[0 0 1 0]

## 【化1】



## 【0011】

ポリベンザゾール繊維は、PBZポリマーを含有するドープより製造されるが、当該ドープを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の酸が挙げられる。好適な非酸化性の酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン化性の酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。中でもポリリン酸及びメタノスルホン酸、特にポリリン酸が好適である。

## 【0012】

ドープ中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7質量%であり、より好ましくは少なくとも10質量%、特に好ましくは少なくとも14質量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20質量%を越えることはない。

## 【0013】

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。例えばWolfeらの米国特許第4,533,693号明細書（1985.8.6）、Sybertらの米国特許第4,772,678号明細書（1988.9.22）、Harrisの米国特許第4,847,350号明細書（1989.7.11）またGregoryらの米国特許第5,089,591号明細書（1992.2.18）に記載されている。要約すれば、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速搅拌及び高剪断条件のもと約60℃から230℃までの段階的または一定昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

## 【0014】

このようにして得られるドープを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドープは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドープと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

## 【0015】

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーに対する溶解している鉱酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に纖維またはフィラメントを接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

## 【0016】

本発明における熱分解温度が200℃以上の高耐熱性を有し鉱酸に溶解する有機顔料としては、重合時あるいはポリマードープ中に添加して紡糸後も纖維中に残るものであればよい、具体例としては、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、染色レーキ、イソインドリノン類、イソインドリン類、ジオキサンジン類、ペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類等が挙げられる。その中でも分子内に-N=及び/又はNH-基を有するものが好ましく、より好ましくはペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類である。

## 【0017】

ペリノン及び/又はペリレン類としては、ビスベンズイミダゾ[2,1-b:2',1'-i]ベンゾ[1mn][3,8]フェナントロリン-8,17-ジオン、ビスベンズイミダゾ[2,1-b:1',2'-j]ベンゾ[1mn][3,8]フェナントロリン-6,9-ジオン、2,9-ビス(p-メトキシベンジル)アントラ[2,1,9-de-f:6,5,10-d'e'f']ジイソキノリン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン、2,9-ビス(p-エトキシベンジル)アントラ[2,1,9-de-f:6,5,10-d'e'f']ジイソキノリン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン、5,10-d'e'f']ジイソキノリン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン、2,9-ビス(3,5-ジメチルベンジル)アントラ[2,1,9-de-f:6,5,10-d'e'f']ジイソキノリン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン、2,9-ビス(p-メトキシフェニル)アントラ[2,1,9-de-f:6,5,10-d'e'f']ジイソキノリン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン、2,9-ビス(p-エトキシフェニル)アントラ[2,1,9-de-f:6,5,10-d'e'f']ジイソキノリン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン、2,9-ビス(3,5-ジメチルフェニル)アントラ[2,1,9-de-f:6,5,10-d'e'f']ジイソキノリン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン、2,9-ビス(4-フェニルアゾフェニル)アントラ[10(2H,9H)-テトロン、2,9-ビス(4-フェニルアゾフェニル)アントラ[

2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d', e', f'] ジイソキノリン-1, 3, 8, 10  
 (2H, 9H) -テトロン、8, 16-ピランスレンジオン等があげられる。  
 これらのペリノン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。

## 【0018】

フタロシアニン類としては、フタロシアニン骨格を有していればその中心に配位する金属の有無および原子種は問わない。これらの化合物の具体例としては、29H, 31H-フタロシアニネット(2-) -N29, N30, N31, N32銅、29H, 31H-フタロシアニネット(2-) -N29, N30, N31, N32鉄、29H, 31H-フタロシアニネット-N29, N30, N31, N32コバルト、29H, 31H-フタロシアニネット(2-) -N29, N30, N31, N32銅、オキソ(29H, 31H-フタロシアニネット(2-) -N29, N30, N31, N32), (SP-5-12) チタニウム等があげられる。また、これらのフタロシアニン骨格が1個以上のハロゲン原子、メチル基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

これらのフタロシアニン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。

## 【0019】

キナクリドン類としては、5, 12-ジヒドロー2, 9-ジメチルキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロー2, 9-ジクロロキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロー2, 9-ジプロモキノ[2, 3-b]アクリジン-7, 14-ジオン等があげられる。

これらのキナクリドン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。

## 【0020】

また、ペリレン類、ペリノン類、フタロシアニン類およびキナクリドン類の2つまたは3つ以上の化合物の併用も可能である。

勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

## 【0021】

これらの有機化合物を糸中に含有させる方法としては、特に限定されず、ポリベンザゾールの重合のいずれの段階または重合終了時のポリマードープの段階で含有させることができ。例えば、有機顔料をポリベンザゾールの原料を仕込む際に同時に仕込む方法、段階的または任意の昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で添加する方法、また、重合反応終了時に反応系中に添加し、攪拌混合する方法が好ましい。

## 【0022】

本発明に係る複合材料に使用されるポリベンザゾール繊維の最大の特徴は、撚係数30で撚りかけした後、80℃相対湿度80%の環境下で240時間処理した後の強度保持率が80%以上であることである。好ましくは80~100%、更に82~100%、更に80%以上である。ポリベンザゾール繊維は分子自身の剛直性が高く、分子鎖同士の相互作用が小さいため、糸に曲げ応力がかかると繊維軸方向に対して垂直方向にキンクバンドが発生する。後加工の種類によりキンクバンドの発生の程度に差はあるものの、後加工処理を行うと通常キンクバンドが発生する。また、単に糸に撚りをかけるだけでも撚り数が高くなるとキンクバンドが発生する。キンクバンドが発生したポリベンザゾール繊維を高温下に長時間暴露すると、キンクバンドがない場合と比較して、暴露による強度低下が大きくなる傾向があるが、紡糸後の糸中に前記の有機顔料を含んでいることにより、キンクバンドが発生した場合でも、高温高湿度に対する耐久性、すなわち、高温高湿度下に長時間暴露したときの強度低下を小さくすることができる。これにより、織物、編物下に長時間暴露したときの強度低下を小さくすることができる。ここでいう有機顔料は前述のごとく熱分解温度が200℃以上の耐熱性を有し、鉱酸に溶解するものであり、好ましくはその分子構造中に-N=及び/又はNH-を有する有機顔料である。より好ましくは、ペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類またはキナクリドン

類の有機顔料である。

**【0023】**

本発明に係る複合材料に使用されるポリベンザゾール繊維は、望ましくは繊維中に残留する無機塩基と鉄酸の化学量論比が0.8～1.4:1であることである。繊維中に残留する無機塩基と鉄酸の化学量論比が0.8未満であれば、糸内部のpHが極端に酸性となるため、PBZ分子の加水分解が進行し、強度が低下しやすくなる。キンクバンドがない場合と比較して、キンクバンドが発生したポリベンザゾール繊維ではこの傾向がさらに顕著になり、高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下が大きくなる。一方繊維中に残留する無機塩基と鉄酸の化学量論比が1.4を超えると、糸内部のpHが極端に塩基性となるため、PBZ分子の加水分解が進行し、強度が低下しやすくなる。キンクバンドがない場合と比較して、キンクバンドが発生したポリベンザゾール繊維ではその傾向がさらに顕著になり、高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下が大きくなる。以上より、繊維中に残留する無機塩基と鉄酸の化学量論比は0.8～1.4:1であることが望ましく、より好ましくは1.0～1.3:1であり、繊維中どの部分においても上記化学量論比を実現していることが望ましい。洗浄中の無機塩基による中和方法として、ガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

**【0024】**

本発明に係る複合材料に使用されるポリベンザゾール繊維は、前述した有機顔料の繊維中の含有率が2～8質量%であることが望ましい。含有率が2質量%未満であれば、有機顔料を糸中に含有せしめることによる期待効果、すなわち、糸にキンクバンドが発生した後での耐久性、具体的には高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下抑制効果が低減される。一方、含有率が8質量%を超えると、フィラメント繊度の増加や繊度斑が惹起し、初期の糸強度が低くなるため好ましくない。含有率が2～8質量%の範囲では、糸中で有機顔料が欠点となって繊維の初期強度が低下することも無く、また、紡糸時の可紡性も良好であり、糸切れの無い良好な操業性が維持される。これは、添加した顔料が鉄酸に溶解するため、ポリマードープ中でも溶解しているためと推測しているが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

好ましくは3～6質量%である。

**【0025】**

本発明に係る複合材料に使用されるポリベンザゾール繊維は、単糸の平均直径Dが5～22μm、好ましくは10～20μmである。  
また、糸長100mmの測定での平均強度が、4.5GPa以上、好ましくは5.0～8.0GPaである。

**【0026】**

更に本発明に係る複合材料に使用されるポリベンザゾール繊維は、上述のとおり、望ましくは有機顔料を繊維中に含有せしめたものである。したがって繊維の繊維径斑に対しては、十分な管理が要求される。本発明に係るポリベンザゾール繊維は、繊維長500mmにわたって10mm間隔で単糸の直径を測定した際の変動係数CV（標準偏差／平均値）が0.08以下であることが望ましい。0.08を超えると、細い部分での応力集中が生じ破断が発生しやすくなる。好ましくは0.06以下である。

**【0027】**

本発明に係るポリベンザゾール繊維からなる複合材料は、一方強化、擬等方積層、繊物積層のいずれの形態が用いられてもよい。また、マトリックス樹脂はエポキシ樹脂、フッ素樹脂などの熱硬化性樹脂、またはPPS、PEEKなどのスーパーエンプラ、あるいはPE、PP、ポリアミドなどの汎用熱可塑性樹脂など、いずれの樹脂が使用されても良い。

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

[0028]

(ポリベンザゾール繊維フィラメントの撚りかけ方法)  
J I S - L 1 0 1 3 に準じて、検ねん器を用い、つかみ間隔を 5 0 c m として、下記の計算式から得られる所定荷重のもと、検ねん器に試料を取り付け、撚り係数 3 0 となるよう撚りに撚りかけを行った。なお、撚りかけは S 撚りとした。3 0 秒放置した後、S 撚りで撚りをか係数 6 になる撚り数まで解撚し、S 撚りの撚り係数 6 のサンプルを得た。なお、撚りをかける際の所定荷重 (a) の計算式、および撚り係数 (K) と撚り数 (T<sub>w</sub>) の関係式を下記に示す。

$$K = 0.124 \times T_w \times D^{1/2}$$

a : 所定荷重 (g)

T<sub>w</sub>: 摩数 (回/inch)

D: フィラメント纖度 (D tex)

[0029]

## (ポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

高温かつ高湿度下における耐久性の評価は、高温かつ高湿度保管処理前の引張強度に対する処理後の引張強度の保持率で評価を行った。

直径10 cmの樹脂ボビンに、上記に記載した撚りかけ方法により撚りをかけたサンプル（S撚りの撚り係数6の状態）を巻き付けた状態で恒温恒湿器中、高温かつ高湿度保管した後サンプルを取り出し、室温下で引張試験を実施して得られた引張強度測定値をa ( $c\text{N}/d\text{tex}$ )、上記に記載した撚りかけ方法により撚りをかけたサンプル（S撚りの撚り係数6の状態）の引張試験を室温下で実施して得られた引張強度の測定値をb ( $c\text{N}/d\text{tex}$ )とし、aをbで割って100を掛けて強度保持率を求めた。なお、高温高湿度下での保管処理にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。引張強度の測定は、JIS-L1013に準じて引張試験機（島津製作所製、型式AG-50KNG）にて測定した。

[0030]

(複合材料サンプルの高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

[0 0 3 1]

(ポリベンザゾール繊維フィラメント中の残留リン濃度、ナトリウム濃度)

（シリカゲル吸着法による）  
フィラメント中の残留リン濃度は、試料を湿式分解後、モリブデンブルー法による比色分析により求めた。フィラメント中のナトリウム濃度は試料を炭化、灰化、酸溶解後、1 N-HCl溶液とし、原子吸光法により求めた。

[0032]

(ポリベンザゾール繊維の纖維径の測定)

(ポリベンザゾール繊維の纖維径の測定)  
纖維径の測定は、光学的な手法、マイクロメーターのような機械的な手法のいずれであつてもよいが、測定作業の簡便性から走査電子顕微鏡（SEM）や、レーザー式外径測定器等の光学でき方法が好ましい。また、纖維母集団の全体像を反映させる為に、多くの単糸等の光学でき方法が好ましい。まず、可能な限り多くの単糸の測定をする必要があり、少なうとも全フィラメント数の5%さらに好ましくは全フィラメント数の7%について測定を実施する必要がある。ポリベンザゾール繊維の太細変動はフィラメント間よりも糸長方向

の変動の方が大きい場合が多いので、糸長方向にも十分な数の測定を実施する必要がある。従って、糸長方向には少なくとも500mm以上、より好ましくは750mm以上にわたって測定し、その際の測定間隔は間隔が広い場合でも25mm以下、より好ましくは1mm以下とする。測定間隔が長いと細くくびれた部分の纖維直径を測定点から漏らしてしまった可能性があるが、現実的な変動パターンを考慮すると5mm未満の測定間隔では直径の変化量は極僅かである。かかる観点から本発明においては纖維長500mmにわたっての変動係数（CV）を算出した。なお、事前に直径既知のラテックスビーズを用いて走査電子顕微鏡の倍率補正を行った後、測定を実施した。

CV = 単糸直径の標準偏差 [μm] / 単糸直径の平均値 [μm]

### 【0033】

(複合材料サンプルの作製方法)

纖維糸条を、撫りがかかるないように横取りで巻き出し、φ100mmのステンレス製円柱5本の表面に交互に接触させて開織させた後に、半径50mmの1/4円を有する曲面状のダイに接触させ、走行する纖維糸条の進行方向に対して、曲面状のダイの入口部にスリットを設け樹脂を吐出して纖維に樹脂を被覆し、この曲面上で張力をかけたまま纖維糸条を走行させてせん断抵抗を与えて樹脂を含浸させた。その後、樹脂を含浸させた纖維糸条を導入部とノズル部を有するダイスに通し、冷却してロッド状の複合材料を得た。図1に樹脂含浸装置およびダイスの一例を示す。樹脂として、株式会社クラレ製エチレンビニルアルコール共重合体「エバール」(105B)を用い、ダイスとして、導入角30°、ノズル径0.6mmφ、平行部長さ0.5mmのダイスを用いた。

### 【0034】

(実施例1)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1304g、122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ10.0kgにスレン74.0gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール纖維中の残留リノ酸濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥せずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の纖維中の残留リノ酸濃度は4600ppm、ナトリウム濃度は360ppm、Na/Pモル比は1.05であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール纖維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

得られたポリベンザゾール纖維4本を、撫りが加わらないように合わせ総デニール100の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の纖維含有率は体積分率で0.29であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

### 【0035】

## (実施例2)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1304g, 12.2%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ10.0kgに銅フタロシアニン74.0gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを行った。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアに配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リソチーム濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/minとした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後120秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リソチーム濃度は4500ppm、ナトリウム濃度は2400ppm、Na/Pモル比は0.72であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は80%であった。

## 【0036】

## (実施例3)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1304g, 12.2%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ10.0kgに銅フタロシアニン74.0gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを行った。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアに配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リソチーム濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/minとした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リソチーム濃度は4400ppm、ナトリウム濃度は3600ppm、Na/Pモル比は1.10であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88%であった。

得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。

法により複合材料を得た。得られた複合材料中の纖維含有率は体積分率で0.30であつた。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

### 【0037】

#### (実施例4)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1304g, 122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ10.0kgに銅フタロシアニン74.0gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール纖維中の残留リソルビン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後3秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の纖維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700ppm、ナトリウム濃度は5400ppm、Na/Pモル比は1.55であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール纖維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

得られたポリベンザゾール纖維4本を、撫りが加わらないように合わせ総デニール100の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の纖維含有率は体積分率で0.30であつた。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

### 【0038】

#### (実施例5)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1304g, 122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ10.0kgに銅フタロシアニン22.0gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール纖維中の残留リソルビン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の纖維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4500ppm、ナトリウム濃度は4000ppm、Na/Pモル比は1.20であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は 81 % であった。

得られたポリベンザゾール繊維 4 本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール 100 の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で 0.29 であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は 79 % であった。

### 【0039】

#### (実施例 6)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 1672.5 g, テレフタル酸 1304 g, 122%ポリリン酸 10391 g を 60°C で 1 時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 135°C で 25 時間、150°C で 5 時間、170°C で 20 時間反応せしめた。得られた 30°C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 30 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ 10.0 kg に銅フタロシアニン 162.5 g を添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が 11.5 μm、1.5 デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度 175°C で孔径 0.18 mm、孔数 166 のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第 1 洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第 1 洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は 65°C とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リソース濃度が 5000 ppm 以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は 200 m/分とした。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 15 秒間水洗した後、80°C で 4 時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リソース濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リソース濃度は 4400 ppm、ナトリウム濃度は 3400 ppm、Na/P モル比は 1.04 であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は 87 % であった。

得られたポリベンザゾール繊維 4 本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール 100 の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で 0.31 であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は 85 % であった。

### 【0040】

#### (実施例 7)

窒素気流下、122%ポリリン酸 10827.5 g 中に 4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 1672.5 g, テレフタル酸 1263.5 g を添加して 60°C で 1 時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して 120°C で 4 時間、135°C で 20 時間、150°C で 5 時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸 28.0 g と銅フタロシアニン 97.5 g を 116%ポリリン酸 372.0 g に添加した分散液を加えた後、170°C で 5 時間、200°C で 10 時間反応せしめ、30°C のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が 29 dL/g のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が 11.5 μm、1.5 デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度 175°C で孔径 0.18 mm、孔数 166 のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第 1 洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第 1 洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は 65°C とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リソース濃度が 5000 ppm 以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。

に巻き取った。なお、巻取速度は200m／分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後120秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の纖維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4600ppm、ナトリウム濃度は2400ppm、Na/Pモル比は0.70であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール纖維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

得られたポリベンザゾール纖維4本を、撫りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の纖維含有率は体積分率で0.29であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

#### 【0041】

##### (実施例8)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニン97.5gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール纖維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m／分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の纖維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4900ppm、ナトリウム濃度は4200ppm、Na/Pモル比は1.15であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール纖維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は89%であった。

得られたポリベンザゾール纖維4本を、撫りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の纖維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は89%であった。

#### 【0042】

##### (実施例9)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニン97.5gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸

を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リソーム濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後3秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リソーム濃度を測定した結果、リソーム濃度は4800ppm、ナトリウム濃度は5600ppm、Na/Pモル比は1.57であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

得られたポリベンザゾール繊維4本を、撫りが加わらないように合わせ総デニール100の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

#### 【0043】

(実施例10)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニン28.0gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固体有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中のリソーム濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中のリソーム濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リソーム濃度は4500ppm、ナトリウム濃度は3800ppm、Na/Pモル比は1.14であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

得られたポリベンザゾール繊維4本を、撫りが加わらないように合わせ総デニール100の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は78%であった。

#### 【0044】

(実施例11)

窒素気流下、122%ポリリン酸10827.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1263.5gを添加して60℃で1時間攪拌

した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸28.0gと銅フタロシアニン205.5gを116%ポリリン酸372.0gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した。固有粘度が28dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを行った。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアに配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リノ酸濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/minとした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リノ酸濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リノ酸濃度は4800ppm、ナトリウム濃度は3900ppm、Na/Pモル比は1.09であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール100の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.29であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

#### 【0045】

##### (実施例12)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g、テレフタル酸1304g、キナクリドン96.0g、122%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを行った。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアに配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リノ酸濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/minとした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リノ酸濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リノ酸濃度は4900ppm、ナトリウム濃度は3900ppm、Na/Pモル比は1.07であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール100の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、

強度保持率は82%であった。

#### 【0046】

(比較例1)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩1672.5g, テレフタル酸1304g, 12.2%ポリリン酸10391gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするよう配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/minとした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リソウム濃度は4400ppm、ナトリウム濃度は400ppm、Na/Pモル比は1.22であった。

上記に記載した方法でポリベンザゾール繊維の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は77%であった。

得られたポリベンザゾール繊維4本を、撫りが加わらないように合わせ総デニール100の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は73%であった。

#### 【0047】

以上の結果を表1にまとめる。表1より明らかのように、比較例と比べ、実施例のポリベンザゾール繊維からなる複合材料は耐久性が良好であることが分かる。

#### 【0048】

【表1】

顔料の種類	ポリベンザゾール繊維						複合材料	
	繊維中の 顔料含有率 %	初期強度 GPa	CV	繊維中 リン濃度 ppm	繊維中 Na濃度 ppm	Na/P モル比	高溫かつ高湿度下における 耐久性の評価結果 %	複合材料中の 繊維含有率 %
実施例1 スレン	5.0	5.8	0.047	4600	3600	1.05	86	0.29
実施例2 銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.036	4500	2400	0.72	83	0.30
実施例3 銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.034	4400	3600	1.10	88	0.30
実施例4 銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.040	4700	5400	1.55	86	0.30
実施例5 銅フタロシアニン	1.5	6.0	0.047	4500	4000	1.20	81	0.29
実施例6 銅フタロシアニン	10	5.6	0.062	4400	3400	1.04	87	0.31
実施例7 銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.057	4600	2400	0.70	84	0.29
実施例8 銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.043	4900	4200	1.15	89	0.30
実施例9 銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.039	4800	5600	1.57	85	0.30
実施例10 銅フタロシアニン	1.5	6.1	0.031	4500	3800	1.14	82	0.30
実施例11 銅フタロシアニン	10	5.5	0.059	4800	3900	1.09	87	0.29
実施例12 キナクリドン	5.0	5.7	0.039	4900	3900	1.07	85	0.30
比較例1	-	0	6.3	0.028	4400	4000	1.22	77
							0.30	73

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を充分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる複合材料が提供できるため、産業用資材として実用性を高め利用分野を拡大する効果が絶大である。

【図面の簡単な説明】

【0050】

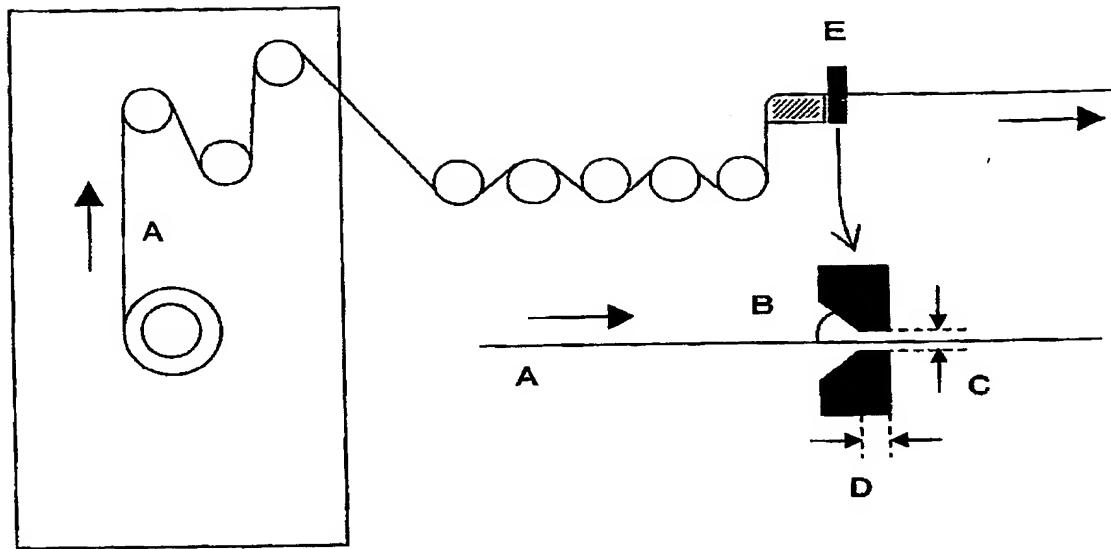
【図1】本発明の複合材を製造するための樹脂含浸装置およびダイスの一例

【符号の説明】

【0051】

A：繊維糸条、B：導入角、C：ノズル径、D：平行部長さ、E：ダイス

【書類名】 図面  
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下が小さいポリベンザゾール繊維からなる複合材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 热分解温度が200℃以上の高耐熱性であり鉛酸に溶解する有機顔料で、好ましくはその分子構造中に-N=及び/又はNH-基を有するもの、なかでもペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類を糸中に含有せしめることにより、燃焼係数3.0で燃りかけした後に80℃相対湿度80%の環境下で240時間処理し、その後の強度保持率が80%以上であるポリベンザゾール繊維とし、かかる繊維を少なくとも一部に用いて複合材料とする。

【選択図】図1

特願2003-424653

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月10日

新規登録

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

東洋紡績株式会社

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP04/018392

International filing date: 09 December 2004 (09.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-424653  
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**